폐 인듐주석산화물 타겟의 재활용 기술

이영인 · 좌용호[†]

한양대학교 정밀화학공학과

Recycling Method of Used Indium Tin Oxide Targets

Young-In Lee and Yong-Ho Choa[†]

Department of Fine Chemical Engineering, Hanyang University, Ansan 426-791, Korea

(2012년 1월 25일 접수 : 2012년 3월 22일 최종수정 : 2012년 3월 26일 채택)

Abstract In this study, we demonstrated a simple and eco-friendly method, including mechanical polishing and attrition milling processes, to recycle sputtered indium tin oxide targets to indium tin oxide nanopowders and targets for sputtered transparent conductive films. The utilized indium tin oxide target was first pulverized to a powder of sub- to a few- micrometer size by polishing using a diamond particle coated polishing wheel. The calcination of the crushed indium tin oxide powder was carried out at 1000°C for 1 h, based on the thermal behavior of the indium tin oxide powder; then, the powders were down-sized to nanometer size by attrition milling. The average particle size of the indium tin oxide nanopowder was decreased by increasing attrition milling time and was approximately 30 nm after attrition milling for 15 h. The morphology, chemical composition, and microstructure of the recycled indium tin oxide nanopowder were investigated by FE-SEM, EDX, and TEM. A fully dense indium tin oxide sintered specimen with 97.4% of relative density was fabricated using the recycled indium tin oxide nanopowders under atmospheric pressure at 1500°C for 4 h. The microstructure, phase, and purity of the indium tin oxide target were examined by FE-SEM, XRD, and ICP-MS.

Key words indium tin oxide, recycling, nanopowder, sputtering, sintering.

1. 서 론

인듐주석산화물(Indium Tin Oxide, ITO)은 In_2O_3 에 SnO_2 를 고용시켜 제조한 재료로서 가시광선 영역에서는 투광 특성이, 적외선 영역에서는 반사 특성이 우수하며 비교적 낮은 전기저항을 갖는 상온에서 안정한 산화물이다. 이러한 특징으로 열반사막, 대전 방지막을 비롯하여 각종 평판 표시소자(flat panel display)와 에너지 변환 소자의 투명 전도막으로 사용되며, 최근 정보통신 분야의 급속한 발전 및 화석 에너지의 고갈로 인해 평판표시 소자 및 대체 에너지의 개발이 활발하게 이루어져 TV, 휴대전화 및 태양전지 등의 다양한 영역에서 수요가 지속적으로 급증하고 있다.¹⁻⁴⁾

ITO 투명 전도막은 일반적으로 ITO 타겟(target)을 이용한 스퍼터링(sputtering) 방법을 통해 다양한 기판에 증착되고 있으며, ITO 타겟은 ITO 원료 분말을 성형, 소결해서 얻은 소결체가 사용되고 있다.⁵⁻⁸⁾ 하지만 ITO 타겟을 사용해 투명 전도막을 형성할 때의 가장 큰 문제점은

ITO 타겟의 사용 효율이 매우 낮다는 것이다. ITO 스퍼터링 타겟은 약 30% 정도만 사용하여도 타겟을 고정해주는 지지체(backing plate)가 함께 증착되거나, 높은 열에 의해 뒤틀림 현상이 나타날 수 있기 때문에 적절한 시기에 폐 스크랩으로 회수되어야 한다.⁹⁾ 하지만, 인듐(In)은 고갈이 예상되는 물질이며 매우 고가이기 때문에 회수된 폐 ITO 타겟의 재활용은 경제, 산업, 환경적인 관점에서 매우 중요한 기술이다.^{9,10)}

기존의 폐 ITO 타겟의 재활용은 질산과 같은 강산을 이용한 산 처리 기술과 전해질 용액에 용해시킨 후 전기에 의한 이온화 방법, 즉 전기분해 방법을 주로 사용하였다. 하지만 산 처리 기술과 전기분해 방법은 산의 사용에 의한 폐수 발생으로 환경오염을 유발할 수 있으며, 공정이 매우 복잡하고 비용이 많이 소요된다는 단점이 있다. 상기의 공정은 ITO 타겟의 구성 성분인 인듐과 주석(Sn)이 분리되어 회수되므로, ITO 스퍼터링 타겟으로 재사용하기 위해서는 다시 ITO 분말로 합성되어야만 한다. 이러한 구성 원소의 분리 없이 폐 ITO 타겟의 재활용을 위한 가장 간단한 방법은 폐 ITO 타겟을 연마하여 분말로 제조한 후, 성형 및 소결을 통해 새로운 ITO 타겟을 만드는 방법이다. 하지만 현재의 연마 기술은 공정 중 불순

[†]Corresponding author

E-Mail : choa15@hanyang.ac.kr (Y. -H. Choa)

물 유입의 가능성과 분말의 미세화에 한계가 존재하기 때문에 높은 순도를 갖는 분말을 제조하기 어렵고, 소결성이 낮아 이론밀도에 근접하는 우수한 품질의 ITO 타겟을 제작하기가 용이하지 않다.

본 연구에서는 기존 ITO 재활용 기술의 한계를 극복하고 폐 ITO 타겟을 더욱 우수한 특성의 ITO 분말 및 타겟으로 재활용하기 위해 다이아몬드 웨이퍼와 어트리션 밀링(attrition milling)을 이용한 새로운 연마 기술을 사용하였다. 기존 산 처리 및 전기분해 기술에 비해 재활용 공정을 단순화하였고, 다이아몬드를 이용하여 폐 ITO 타겟을 연마함으로써 연마 효율을 극대화하였으며, 혼입될 수 있는 불순물을 탄소로 국한시켜 간단한 열처리를 통해 높은 순도 및 폐 ITO 타겟과 동일한 조성을 갖는 ITO 분말을 회수하였다. 더 나아가 어트리션 밀링을 통해 회수된 ITO 분말을 나노화함으로써 상압 소결 공정으로 높은 밀도와 치밀한 미세조직을 갖는 ITO 타겟을 제조하였다.

2. 실험 방법

폐 ITO 타겟 (In:Sn 의 질량비 = 95:5)은 수습에서 수백 마이크론 크기의 다결정 다이아몬드 입자가 코팅된 다이아몬드 휠(Precision Diamond Co.)과 연마기(polisher)를 사용하여 연마하였다(Fig. 1). 원활한 연마작용과 습득된 분말의 원활한 유동을 위하여 연마 중 초순수(DI water)를 지속적으로 휠 표면에 공급하였다. 폐 ITO 타겟이 연마되어 얻어지는 초순수와 혼합된 분말을 100°C에서 건조하여 ITO 분말을 제조하였다. 분쇄 과정에서 유입 가능한 불순물을 제거하기 위해 1000°C에서 1시간 동안 하소를 실시하였다. 이와 같이 분쇄 및 하소된 ITO 분말의 나노화를 통한 소결성의 향상을 위하여, 어트리션 밀링을 실시하였다. 어트리션 자(jar), 블레이드(blade) 및 볼(ball)은 불순물의 혼입을 막기 위하여 지르코니아(ZrO_2)로 사용하였다. 어트리션 밀링은 에탄올을 용매로 사용하여 300 rpm의 회전수로 2, 5, 10, 15시간동안 실시하

였다.

합성된 ITO 나노분말을 이용하여 ITO 타겟을 제작하기 위해, 오토 프레스(Auto series, Carver Inc.)를 이용하여 50 MPa의 압력으로 1차 성형을 실시해 지름 10 mm의 디스크 형태의 시편을 제작하였고, 이후 정수압 프레스(cold isostatic press, CIP, 고려진공)를 이용하여 250 MPa의 압력으로 5분 동안 성형하였다. 제작된 시편은 박스 로(box furnace)를 이용하여 산소분위기 하에서 1500°C의 온도로 4시간 동안 소결을 실시하였다. 소결 시 승온 속도는 분당 5°C로 제어하였다. ITO 분말의 비표면적과 열분해 거동은 각각 비표면적 측정기(Brunauer-Emmett-Teller, BET, Quantachrome Autosorb-1)와 열질량 분석기(thermo gravimetric-differential thermal analyzer, TG-DTA, Seiko Exstar 6000)를 이용해 확인하였다. ITO 분말 및 소결체의 결정구조는 X선 회절분석기(X-ray diffractometer, XRD, Rigaku, D/Max-2500)를 이용하여 분석하였고, 미세구조 특성은 전계방출주사전자현미경(field emission scanning electron microscopy, FE-SEM, Hitachi, S-4800)과 투과전자현미경(transmission electron microscopy, TEM, JEOL JEM-2100F)으로 관찰하였다. 소결한 시편의 밀도는 아르키메데스(Archimedes)법을 사용하여 겉보기 밀도와 부피 밀도를 측정하여 계산하였고, 유도결합 플라즈마 질량분석기(inductively coupled plasma-mass spectrometry, ICP-MS, PerkinElmer Inc. LSX-213)를 이용하여 소결 시편의 순도와 불순물의 함량을 알아보았다.

3. 결과 및 고찰

Fig. 2는 폐 ITO 타겟을 35 μm 크기의 다이아몬드가 코팅된 휠이 장착된 연마기를 이용하여 제조한 ITO 분말을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 분말의 입도는 약 수백 나노미터에서 수 마이크로미터로 확인되었으며, 개개의 입자는 불규칙한 형상을 가지고 있었으나, 파쇄 방법으로 미분화된 분말에서 일반적으로 관찰되는 각진 형

Fig. 1. (a) Optical and (b) SEM images of diamond particles coated mechanical polishing wheels. Inset image is used ITO target.

Fig. 2. (a) Low and (b) high magnification FE-SEM images of ITO powders mechanically pulverized from used ITO targets.

Fig. 3. Graphs showing (a) a thermal behavior of recycled ITO powders and (b) a change of average particle size as a function of an attrition milling time.

상을 나타내고 있었다. Fig. 3(A)는 다이아몬드가 코팅된 휠을 이용해 연마된 ITO 분말의 온도의 증가에 따른 무게 감소 즉, 열분해 거동을 나타내는 그래프이다. 유일한 불순물로서 침투가능성이 있는 다이아몬드 입자는 700°C 이전에서 모두 분해가 되는 것으로 확인되었으며, 그 양은 약 0.6%로 확인되어 연마 시 혼입되는 불순물은 매우 미량인 것으로 관찰되었다. 하지만 불순물이 소결체의 미세구조 및 소결 특성에 미치는 영향을 고려하여 1000°C에서 1시간 동안 하소를 실시하여 이후 공정을 진행하였다. 일반적으로 스퍼터링이 가능한 ITO 타겟은 95% 이상의 높은 소결밀도를 가져야만 한다. 근본적으로, 소결은 고온에서 일어나는 확산과 작은 입자 크기와 관련된 표면에너지의 감소 때문에 일어난다. 표면에너지는 입자의 크기와 반비례하기 때문에, 보다 높은 소결 밀도를 갖는 소결체의 제조를 위해서는 분말의 크기를 감소시켜 단위 부피당 표면에너지를 극대화하여야만 한다. Fig. 3(B)는 어트리션 밀링의 시간에 따른 평균 입자 크기의 감소를 보여주는 그래프이다. 평균 입자 크기는 BET로 분석된 비표면적을 이용하여 계산하였다.¹¹⁾ 어트리션 밀링 시간이 증가할수록 평균 입자 크기는 감소하였으며, 15시간동안 밀링한 분말의 비표면적

은 25.67 m²/g이었고, 이를 통해 계산된 평균 입자 크기는 약 33 nm 이었다.

Fig. 4(A,B)는 15시간 어트리션 밀링 후 ITO 나노분말을 전자현미경으로 관찰한 사진이다. 연마를 통해 얻어진 ITO 분말은 서브~수 마이크로미터의 크기를 갖는 각형의 불균일한 형성이었는데 반해, 어트리션 밀링 후에는 분말의 크기가 현저히 감소하였으며, 밀링 전에 비해 보다 균일한 입도를 갖는 약 20~30 nm 크기의 입자가 응집체를 형성하며 존재하는 것으로 확인되었다. Fig. 4(C)는 ITO 나노 분말을 TEM을 이용하여 관찰한 사진이다. TEM으로 관찰된 입자의 크기는 약 20~30 nm로서, 비표면적으로 계산된 분말의 크기와 잘 일치하였다. 일반적으로 ITO 스퍼터링 타겟의 결정립 크기는 수 마이크로미터 이상이기 때문에, TEM으로 관찰된 미세구조는 수십 나노미터의 결정립보다는 나노크기의 입자 응집체로 간주할 수 있다.¹²⁻¹⁴⁾ 제조된 ITO 나노 분말을 구성하고 있는 성분 및 조성을 EDS를 이용하여 분석하였고, 그 결과를 Fig. 4(D)에 나타내었다. 분석결과에서 알 수 있듯이, In과 Sn의 에너지 스펙트럼인 3.2 KeV(In La1)과 3.4 KeV(Sn La1)가 각각 관찰되었으며, Sn의 조성은 약 5.4wt%로 확인되었다. 다른 불순물은 관찰되지 않았으며, 폐 ITO 타

Fig. 4. (a, b) FE-SEM and (c) TEM images and (d) EDS analysis result of ITO nanopowders prepared by an attrition milling for 15 h.

Fig. 5. FE-SEM images of sintered specimens fabricated using (a, b) ITO micro-powders and (c, d) nano-powders. (a, c) and (b, d) are surface and fracture images, respectively.

겟의 성분 및 조성과 거의 일치한 결과를 나타내었기 때문에 연마와 밀링 공정에 의한 불순물의 혼입과 성분 및

조성의 변화는 발생하지 않았다고 사료된다.

폐 타겟으로부터 제조된 ITO 마이크로분말과 이를 어

Fig. 6. XRD pattern of sintered specimens fabricated using ITO nanopowders.

트리션 밀링한 ITO 나노분말의 소결 특성을 확인하기 위해 분말을 성형한 후, 시편을 1500°C에서 4시간 동안 소결하였다. Fig. 5는 ITO 마이크로분말과 나노분말을 소결한 시편의 표면과 파단면을 관찰한 미세조직 사진이다. 어트리션 밀링 전 분말을 소결한 시편의 경우, 입자간의 necking이 형성되었으나, 다량의 내부 기공이 존재하는 것을 확인할 수 있었다. 반면에 ITO 나노분말을 이용하여 제조한 소결체에서는 내부 기공을 관찰할 수가 없었으며, 완전 치밀화된 미세조직을 갖는 것을 알 수 있었다. 이러한 미세구조의 차이는 분말의 비표면적에 의한 소결성의 차이로 설명할 수 있다. 마이크로분말을 이용하였을 경우, 소결체에서 관찰되는 기공들은 둥글고, 아직 열려 있으며, 입계들은 기공들 사이에 연결되어 있는 소결의 중기단계에서 나타나는 기공 특성을 보여주고 있기 때문에 소결이 중기 단계에 머물러 있는 것으로 간주할 수 있다. 나노분말의 경우, 소결의 중기 단계에서 충분히 치밀화 및 입자 성장이 발생되었고, 후기단계에서 기공의 소멸까지도 진행이 되었다고 판단된다. 소결체의 평균 결정립 크기는 오히려 나노분말 소결체가 약간 작은 것으로 확인되었으나, 이는 소결되기 전 분말의 평균 크기를 고려하면 마이크로분말에 비해 나노분말의 결정립 성장이 충분히 일어난 것으로 해석할 수 있다. 마이크로분말과 나노분말을 이용한 소결체의 소결밀도를 아르키메데스법을 이용하여 측정한 결과, 각각 5.31과 6.97 g/cm³의 밀도를 나타내었으며, 측정된 시편의 밀도와 ITO의 이론 밀도 7.15 g/cm³을 통해 계산된 상대밀도는 각각 74.3%와 97.4%이었으며, 이러한 결과는 Fig. 5의 FE-SEM 분석으로 관찰된 미세구조와 잘 일치하였다. Fig. 6은 ITO 나노분말을 이용하여 소결한 ITO 소결체의 XRD 분석 결과이다. 초기의 페 ITO 타겟과 일치하는 결정구조를 나타내었고, ITO 회

절 피크를 제외한 어떠한 피크도 관찰되지 않았기 때문에 소결에 의한 상변화 및 이차상의 생성이 발생하지 않았음을 확인하였다. ICP-MS를 이용하여 소결 시편의 순도와 불순물 함량을 조사한 결과, 99.99% 이상의 높은 순도를 갖는 것으로 확인되었다.

4. 결 론

본 연구에서는 페 ITO 스퍼터링 타겟을 친환경적이며 가격경쟁력을 갖춘 연마 및 밀링 공정을 이용하여 ITO 분말 및 ITO 나노분말로의 재활용 가능성에 대해 연구하였다. 다이아몬드 입자가 코팅된 다이아몬드 휠을 이용하여 불순물의 혼입이 억제된 고 순도의 ITO 분말과 이를 15시간 동안의 어트리션 밀링을 통해 ITO 나노분말을 성공적으로 제조하였다. 제조된 ITO 나노분말은 약 30 nm의 입자 크기 및 균일한 입도분포와 약 5wt%의 Sn을 함유하고 있는 것으로 확인되었다. 합성된 분말의 성형 및 소결을 통해 미세조직의 변화를 확인하여 분말 크기에 따른 소결 특성을 고찰하였으며, 1500°C의 소결온도에서 97.4%의 상대밀도를 갖는 우수한 소결체를 제조하였다. 본 연구를 통해 페 ITO 스퍼터링 타겟의 기존 재활용 기술의 문제점을 극복할 수 있는 가능성을 제시하였고, 더 나아가 고밀도의 소결체 제작 가능성을 확인하였기 때문에 향후 열 진공 증착용 ITO 타블렛 및 스퍼터링용 ITO 타겟에 본 기술이 광범위하게 적용될 수 있을 것으로 사료된다.

감사의 글

본 연구는 2011년도 한국생산기술연구원의 회소금속산업 육성인프라 기반구축사업 (과제번호: N000600001)과 지식경제부의 재원으로 한국에너지 기술평가원(KETEP) (과제번호: 20112010100100)의 지원을 받아 수행한 연구 과제입니다.

참 고 문 헌

1. T. Minami, Thin Solid Films, **516**, 5822 (2008).
2. J. S. Kim, M. Granström, R. H. Friend, N. Johansson, W. R. Salaneck, R. Daik, W. J. Feast and F. Cacialli, J. Appl. Phys., **84**, 6859 (1998).
3. F. C. Krebs, Org. Electron., **10**, 761 (2009).
4. S. -J. Park and H. -C. Shin, Kor. J. Mater. Res., **22**(1), 1 (2011) (in Korean).
5. B. -C. Kim, J. -H. Lee, J. -J. Kim and T. Ikegami, Mater. Lett., **52**, 114 (2002).
6. C. P. Udawatte and K. Yanagisawa, J. Am. Ceram. Soc.,

- 84**, 251 (2001).
7. G. Zhu, Z. Yang, L. Zhi, H. Yang, H. Xu and A. Yu, J. Am. Ceram. Soc., **93**, 2511 (2010).
8. Y. -M. Kong, Y. -J. Lee, S. -B. Heo, H. M. Lee, M. -S. Seo, Y. -S. Kim and D. Kim, Kor. J. Mater. Res., **22**(1), 24 (2011) (in Korean).
9. Mineral Commodity Summaries, p. 76, U. S. Geological Survey, USA (2009).
10. S. R. Taylor and S. M. McLennan, Rev. Geophys., **33**, 241 (1995).
11. R. M. German, Powder Metallurgy Science, 2nd ed., p. 69, Metal Powder Industries Federation, Princeton, USA (1994).
12. B. -C. Kim, J. -H. Lee, J. -J. Kim, H. Y. Lee and J. -S. Lee, Mater. Res. Bull., **40**, 395 (2005).
13. C. P. Udawatte and K. Yanagisawa, J. Am. Ceram. Soc., **84**, 251 (2001).
14. B. -C. Kim, S. -M. Kim, J. -H. Lee and J. -J. Kim, J. Am. Ceram. Soc., **85**, 2083 (2002).